

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



DE4330197

Biblio

Desc

Claims

Page 1

Drawing



## Method for producing permanent magnets

Patent Number: DE4330197  
Publication date: 1995-03-09  
Inventor(s):  
Applicant(s): WELTE MAHLTECHNIK GMBH (DE)  
Requested Patent: ☐ [DE4330197](#)  
Application Number: DE19934330197 19930907  
Priority Number(s): DE19934330197 19930907  
IPC Classification: H01F1/08 ; H01F1/047  
EC Classification: [C04B35/26M](#)  
Equivalents:

### Abstract

In order to produce permanent magnets from hexaferrites, the ferrite is subjected to a pulverising process in a ball mill having an annular gap, until the grain spectrum is reduced to grain sizes between 0.5 and 6  $\mu\text{m}$ . This results in the production of permanent magnets having high remanent induction and a high induction coercivity field strength, the theoretical limits for the maximum energy density being virtually reached. Barium and strontium hexaferrites are preferably processed.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 43 30 197 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**H 01 F 1/08**  
H 01 F 1/047

⑳ Aktenzeichen: P 43 30 197.5  
㉔ Anmeldetag: 7. 9. 93  
㉕ Offenlegungstag: 9. 3. 95

㉚ Anmelder:  
Welte Mahltechnik GmbH, 51103 Köln, DE

㉜ Vertreter:  
von Kreisler, A., Dipl.-Chem.; Selting, G., Dipl.-Ing.;  
Werner, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Fues, J.,  
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Böckmann gen. Dallmeyer,  
G., Dipl.-Ing.; Hilleringmann, J., Dipl.-Ing.; Jönsson,  
H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Meyers, H., Dipl.-Chem.  
Dr.rer.nat.; Weber, T., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.,  
Pat.-Anwälte, 50667 Köln

㉚ Erfinder:  
Antrag auf Nichtnennung

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Dauermagneten

⑤⑦ Zur Herstellung von Dauermagneten aus Hexaferriten wird das Ferrit in einer Ringspalt-Kugelmühle einem Feinmahlprozeß unterzogen, bis das Kornspektrum auf Korngrößen zwischen 0,5 und 6 µm reduziert ist. Dadurch werden Dauermagnete mit hoher Remanenzinduktion und hoher Induktions-Koerzitivfeldstärke erhalten, wobei die theoretischen Grenzen für die maximale Energiedichte nahezu erreicht werden. Bevorzugt werden Barium- und Strontium-Hexaferrite verarbeitet.

DE 43 30 197 A 1

DE 43 30 197 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von aus Hexaferriten bestehenden Dauermagneten.

Es ist bekannt, Dauermagnete aus Hexaferriten herzustellen. Solche Dauermagnete werden beispielsweise für magnetische Kupplungen, Lautsprecher, Magnetscheider, Startermotoren für die Automobiltechnik sowie in der Antriebstechnik verwandt. Hexaferrit, insbesondere Strontiumhexaferrit und Bariumhexaferrit, haben den Vorteil, daß sie kostengünstig herstellbar sind und sich ebenfalls mit relativ geringen Kosten verarbeiten lassen. Extrem hochwertige Magnetwerkstoffe können allerdings auf der Basis von Hexaferriten nicht hergestellt werden. Hierzu werden Seltenerdmetalle benutzt, die jedoch teuer sind. Ein Nachteil der Hexaferrit-Dauermagneten besteht darin, daß eine rechteckige Magnetisierungskurve mit diesen Materialien bisher nicht erreicht werden kann. Vielmehr sind die Ecken der Magnetisierungskurve abgerundet, so daß sich die dem Material zugrunde liegenden theoretischen Werte für die Remanenzinduktion und die Induktions-Koerzitivfeldstärke in der Praxis nicht erreichen lassen. Dies liegt an mehreren Effekten. Zunächst müssen die Hexaferritkörner in dem Sintermaterial eine hohe Packungsdichte haben, d. h. es müssen Hohlräume vermieden werden. Ferner werden bei zu großen Körnern Bloch-Wände innerhalb der Kristallitstruktur gebildet. Zwischen den Kristallbereichen beiderseits einer Bloch-Wand entsteht ein magnetischer Kurzschluß über die Bloch-Wand hinweg, so daß nur ein Teil des Magnetfeldes extern zur Verfügung steht. Schließlich haben zu kleine Magnetteilchen unterhalb einer superparamagnetischen Korngröße nicht mehr die Fähigkeit, einen externen Magneteffekt zu erzeugen und können somit im Prozeß der Formgebung durch das anliegende Magnetfeld nicht ausgerichtet werden, so daß die gewünschte Textur (Ausrichtung der Kristallite mit der hexagonalen C-Achse parallel zum Magnetfeld) nicht erreicht wird. Eine weitere Grenze existiert dadurch, daß die gemahlenen Ferrite einer Naßpreßtrocknung unterzogen werden müssen, bei der die Preßform und der Preßstempel porös sind, um die Feuchtigkeit entweichen zu lassen. Bei zu kleinen Teilchengrößen besteht die Gefahr, daß das Pressenmaterial verstopft wird.

All diese Randbedingungen führen dazu, daß Dauermagnete, die aus Hexaferriten durch Feinmahlen, Naßpressen und anschließende Sinterung hergestellt werden, hinsichtlich ihrer magnetischen Energiedichte beschränkt sind.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von aus Hexaferriten bestehenden Dauermagneten anzugeben, das die Herstellung von Magneten mit hohen Kennwerten Remanenzinduktion, Koerzitivfeldstärke und Energiedichte bei engen Fertigungstoleranzen des Fertigungsprozesses und geringem spezifischen Energiebedarf ermöglicht.

Die Lösung dieser Aufgabe erfolgt erfindungsgemäß mit den im Patentanspruch 1 angegebenen Merkmalen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt das Feinmahlen des Ferrits in einer Ringspaltkugelmühle, bis das Kornspektrum auf Korngrößen zwischen 0,5 und 6 µm reduziert ist. Es hat sich herausgestellt, daß eine Ringspaltkugelmühle ein sehr enges Kornspektrum liefert. Im Gegensatz zu den üblicherweise verwendeten Kugelmühlen (Attritoren) liefert eine Ringspalt-Kugelmühle ein viel engeres Korngrößen-Verteilungsspektrum. Eine Ringspalt-Kugelmühle zeichnet sich dadurch aus, daß sie einen Stator und einen Rotor oder zwei Rotore enthält, zwischen denen ein ringförmiger Mahlspace existiert, in welchem sich Mahlkugeln oder Mahlperlen befinden. Das Mahlgut durchströmt den Ringspalt in einer Trägerflüssigkeit und wird dabei zwischen den Mahlkugeln mit hoher Energiedichte zermahlen. Vorzugsweise wird eine Ringspalt-Kugelmühle benutzt, wie sie in DE 34 31 636 C1 beschrieben ist. Bei einer derartigen Ringspalt-Kugelmühle hat der Mahlspace die Form eines Doppelkegels, an dessen Äquator sich eine Ringkammer befindet. Die hydrodynamischen Kräfte bewirken, daß das Mahlgut die ringförmige Kammer erst verläßt, wenn es eine bestimmte Korngröße unterschritten hat. Durch Verwendung einer derartigen Ringspalt-Kugelmühle kann unter geeigneten Prozeßbedingungen ein Korngrößenspektrum zwischen 0,5 und 6 µm erreicht werden, wobei Korngrößen, die außerhalb dieses Spektrums liegen, nicht vorhanden sind. Der genannte Korngrößensbereich hat die Wirkung, daß einerseits Korngrößen, in denen Bloch-Wände vorhanden sein könnten, nicht mehr auftreten und daß andererseits die superparamagnetische Korngröße nicht unterschritten wird. Mit einer Ringspalt-Kugelmühle gelingt es, den Korngrößensbereich einzuhalten, ohne daß Unterschreitungen oder Überschreitungen vorkommen. Ferner haben Versuche ergeben, daß eine Verstopfung des porösen Pressenmaterials, in dem das feingemahlene Mahlgut anschließend unter Wasserentzug verpreßt wird, nicht eintritt.

Ein wichtiger Vorteil besteht darin, daß mit einer Ringspalt-Kugelmühle das gewünschte Kornspektrum unmittelbar erhalten werden kann, ohne daß kleinere oder größere Partikel eliminiert werden müßten. Eine Behandlung des Ferritmaterials durch Sichten ist wegen der Materialeigenschaften (Agglomeration) dieser Teile nicht durchführbar.

Durch die Verwendung einer Ringspalt-Kugelmühle, bei der sehr hohe Energiedichten erzielt werden, ist der Energieverbrauch im Vergleich zu anderen Feinstmahltechniken um 40 bis 60% reduziert. Ferner kann wegen der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren möglichen Feinstzerkleinerung die Sintertemperatur gegenüber den bisher erforderlichen Temperaturen um 20 bis 30°C gesenkt werden. Dies alles führt zu einer Verringerung der für die Verfahrensdurchführung benötigten Gesamtenergie.

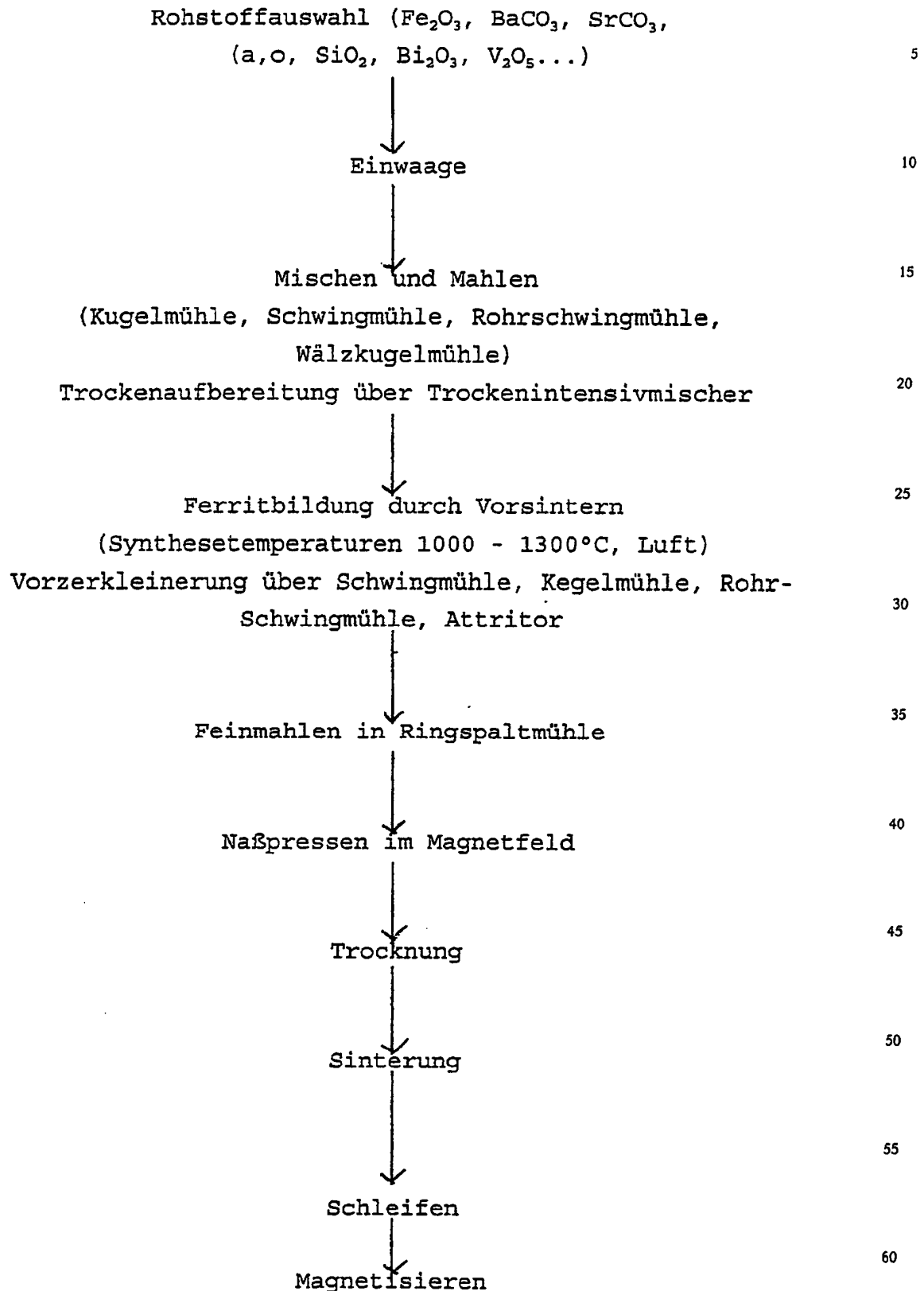
Nachstehend wird ein Ausführungsbeispiel der Erfindung näher erläutert.

Bei den verwendeten Hexaferriten handelt es sich um synthetische Werkstoffe, die der molaren Zusammensetzung

1 Mol BaO und 5,4—5,8 Mol Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw.  
1 Mol SrO und 5,4—5,8 Mol Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

bzw. der Magnetoplumbitstruktur mit den Strukturformeln BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> oder SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> entsprechen. Diese Ferrite werden aus Rohmaterialien durch Vorsintern zunächst über Festkörperreaktion erzeugt. Nachstehend ist ein

Schema des Verfahrens zur Herstellung von Dauermagneten angegeben:



Beim Mischen und Mahlen der Rohmaterialien können Additive wie  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ , Karbide, Nitride oder Boride zugegeben werden, um in dem Ferrit durch den Einbau von Störungen in das Gefüge Pinning-Zentren für die Fixierung und Bindung vorhandener Bloch-Wandstrukturen zu schaffen und damit die Voraussetzung für eine hohe Koerzitivfeldstärke zu bilden.

Zunächst erfolgt ein Vormahlen und Mischen der Rohmaterialien in einer Trockenaufbereitung über einen

Trockenintensivmischer. Anschließend erfolgt bei Temperaturen zwischen 1000°C und 1320°C in einer Luftatmosphäre die Ferritbildung durch Vorsintern.

Das vorgesinterte Material wird — ggf. nach Vormahlung in einer Rohr- oder Schwingmühle — einem Feinmahlprozeß unterzogen. Dieses Feinmahlen erfolgt in einer Ringspalt-Kugelmühle, wie sie z. B. in DE 34 31 636 C1 beschrieben ist. Der Einsatz der Ringspalt-Kugelmühle in der Hexaferritaufbereitung bildet die Grundlage für die Gefügefinesung und die Verbesserung der Feinstmahlung. Dabei wird eine enge Kornverteilung im Korndurchmesserbereich von 0,6 bis 6 µm erzielt. Hierbei können ggf. mehrere Durchläufe des Materials durch die Ringspalt-Kugelmühle erfolgen, bis der gewünschte Korngrößenbereich erreicht ist. Das Mahlprodukt hat dann eine Blaine-Oberfläche von 7000 bis 8000 cm<sup>2</sup>/g.

Im Naßprozeß erfolgt die Formgebung durch Verpressen des nassen Mahlguts in einer porösen Preßform bei Magnetfeldern der Größe 5 bis 8T. Hierbei lassen sich bei SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>-Hexaferriten die folgenden Kennwerte erzielen:

Br: ≥ 400 mT (Remanenzinduktion)

B<sup>H</sup>C: 3600 bis 4300 Oe (Induktions-Koerzitivfeldstärke).

Beim Herstellungsprozeß wurden dabei die folgenden Daten zugrundegelegt:

Molverhältnis: SrO : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1 : 5,8

Vorsintertemperatur: 1300°C

Sintertemperatur: 1230°C.

Als Mahlkugeln in der Ringspalt-Kugelmühle werden vorzugsweise Stahlkugeln oder Kugeln aus ZrO<sub>2</sub> verwendet, deren Durchmesser 0,7 bis 2 mm beträgt.

Beim Sintern können zur Erhöhung der Verdichtung des Sintergefüges Sinteradditive zugegeben werden, wie z. B. Disperser, Wollastonit oder Oxide wie CaO, SiO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, oder Erdalkali-Silikatglaspulver.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von aus Hexaferriten bestehenden Dauermagneten mit den folgenden Schritten:

- a) Mischen und Mahlen von Rohmaterialien,
- b) Ferritbildung durch Vorsintern der Rohmaterialien,
- c) Feinmahlen des Ferrits, nach erfolgter Vormahlung,
- d) Naßpressen des gemahlten Ferrits in einem Magnetfeld,
- e) Sinterung,
- f) Magnetisieren,

**dadurch gekennzeichnet**, daß das Feinmahlen des Ferrits in einem oder mehreren Durchläufen in einer Ringspalt-Kugelmühle erfolgt, wobei das Kornspektrum auf Korngrößen zwischen 0,5 und 6 µm reduziert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei dem Schritt b) Strontiumferrit SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> oder Bariumferrit BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> erzeugt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch die Zugabe von Additiven, wie ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Karbiden, Nitriden oder Boriden in Schritt a) wodurch Pinning-Zentren erzeugt werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß bei dem Schritt e) als Sinteradditive disperser Wollastonit, Oxide wie CaO, SiO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, oder Erdalkali-Silikatglaspulver zur Erhöhung der Verdichtung zugegeben werden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß beim Feinmahlen Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 0,7 bis 2 mm benutzt werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß beim Feinmahlen Mahlkugeln aus ZrO<sub>2</sub> verwendet werden.